



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **121564**

(13) **U**

(51) МПК

C25D 3/38 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2017 05977**

(22) Дата подання заявки: **15.06.2017**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **11.12.2017**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **11.12.2017, Бюл.№ 23**

(72) Винахідник(и):

**Смірнова Ольга Леонідівна (UA),
Бровін Олександр Юрійович (UA),
Рутковська Катерина Сергіївна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)**

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ МІДНЕННЯ

(57) Реферат:

Електроліт міднення містить лимонну кислоту та натрій селеністокислій. Додатково містить мідь (II) лимоннокислу (цитрат) і тіокарбамід.

UA 121564 U

Корисна модель належить до гальванотехніки, стосується складів електролітів міднення і може бути використана в різних галузях промисловості для покриття міддю деталей зі сталі, мідних сплавів, насамперед при виготовленні деталей точної механіки й електронної техніки.

Для безпосереднього міднення сталевих деталей, а також для покриття міддю деталей складної конфігурації звичайно використовують комплексні електроліти міднення, що містять як основні компонентів розчинну сіль міді (джерело катіонів міді) та ліганд (неорганічну або органічну речовину) для утворення комплексу міді.

З комплексних електролітів міднення в гальванотехніці давно застосовуються ціанідні електроліти. Відомим є склад електроліту, який містить (г/дм³) [1]:

ціанід міді (I) техн.	20-30
ціанід натрію техн. (вільний)	5-10
натр їдкий техн.	5-10.

До складу такого електроліту входять сильно отруйні речовини. Використання електроліту потребує посилення мір безпеки праці та застосування спеціальних методів очищення стічних вод. Ціанідний електроліт є нестійким внаслідок реакції карбонізації, продуктом якої є утворення летючої й отруйної синильної кислоти і накопичення в розчині карбонату натрію.

Ці істотні недоліки ціанідних електролітів стимулюють пошук неціанідних електролітів міднення, що забезпечують нанесення якісних мідних покриттів з високою міцністю зчеплення з основою та одночасно зручних в експлуатації і нетоксичних.

Також відомим є кислий електроліт безпосереднього міднення сталі, який містить (г/дм³) [2]:

хлорид міді (I)	20-30
соляна кислота (густина 1,19 г/см ³)	400-550
оцтова кислота	5-10.

Однак, значний вміст соляної кислоти впливає на агресивність електроліту відносно будь-якого матеріалу деталі, робить його шкідливим для оточуючого середовища.

Найбільш близьким за складом до корисної моделі, що заявляється, є комплексний електроліт, який містить (г/дм³) [1]:

сульфат міді (II) пентагідрат	70-90
калій пірофосфорнокислий безводний	330-380
лимонна кислота	15-25
натрій селеністокислий	0,01-0,03.

В такому електроліті як джерело катіонів міді використовують сульфат міді (II) пентагідрат, як ліганд - калій пірофосфорнокислий. Лимонна кислота виступає буферною добавкою, а натрій селеністокислий сприяє одержанню блискучих мідних покриттів. Процес осадження мідних покриттів рекомендують проводити при рН=8,3-8,7, температурі 30-40 °С, катодній густині струму 0,8-3 А/дм².

Покриття з пірофосфатного електроліту за рахунок виділення контактної міді мають слабе зчеплення зі сталлю основою, тому деталі слід завантажувати в електроліт під струмом, строго контролювати рН, а з початку електролізу давати ударний електричний струм. Звичайно міднення сталевих виробів у пірофосфатних електролітах рекомендується проводити після їх попереднього покриття в ціанідних електролітах. В пірофосфатному електроліті мідь двовалентна, тобто її електрохімічний еквівалент в два рази менше, ніж з електролітів на основі одновалентної міді.

В основу корисної моделі поставлена задача зниження токсичності й агресивності електроліту міднення при досягненні енергоефективності процесу та поліпшенні адгезії мідних покриттів.

Поставлена задача вирішується тим, що електроліт міднення, який містить лимонну кислоту та натрій селеністокислий, згідно з корисною моделлю, додатково містить мідь (II) лимоннокислу (цитрат) і тіокарбамід, при такому співвідношенні компонентів (г/дм³):

мідь (II) лимоннокисла (цитрат)	20-30
тіокарбамід	30-45
лимонна кислота	15-25
натрій селеністокислий	0,001-0,002.

Відмітною ознакою запропонованого електроліту є те, що як джерело катіонів міді використовується мідь (II) лимоннокисла (цитрат), а як ліганд - тіокарбамід. Тіокарбамід (тіосечовина) є органічною сечовиною, що утворює з міддю стійку комплексну сполуку

катіонного типу, в якій мідь знаходиться в одновалентному стані. Лимонна кислота виступає як буферна добавка і депасиватор мідних анодів. Натрій селеністоокислий забезпечує одержання рівномірних, гладких і щільних мідних покриттів. До складу електроліту не входять сильно отруйні й агресивні речовини.

5 Осадження міді в запропонованому електроліті рекомендується проводити при катодній густині струму 0,3-1 А/дм² і температурі 18-50 °С. Як аноди використовується мідь марки М0 і М1. Аноди розчиняються рівномірно без утворення шламу і пасивації з виходом за струмом 95-99 %.

10 Готування електроліту проводиться таким чином. Необхідну кількість тіокарбаміду розчиняють у невеликій кількості води. Отриманий розчин підігрівають до температури 50-60 °С. Окремо розчиняють у невеликій кількості води цитрат міді (II). Потім в гарячий розчин тіокарбаміду при постійному перемішуванні додають порціями розчин цитрату міді для реакції комплексоутворення. Зміна кольору розчину від зелено-голубого до безбарвного свідчить про повний перехід солі міді (II) в комплекс міді (I) з тіокарбамідом. Далі в остигший електроліт 15 додають водні розчини лимонної кислоти та натрію селеністоокислого. Електроліт доводять до необхідного об'єму водою, перемішують і фільтрують.

Винахід може бути проілюстрований декількома прикладами, представленими в таблиці. Як порівняння до запропонованого електроліту, в таблиці наведені аналогічні дані відомих електролітів міднення і прототипу.

20

Таблиця

Склад і властивості електролітів міднення

Склад електроліту (г/дм ³) і режим електролізу	Приклади			
	Відомі електроліти		Прототип	Запропонований
Ціанід міді (I)	20-30			
Хлорид міді (I)		20-30		
Сульфат міді (II) 5-водний			70-90	
Мідь (II) лимоннокисла (цитрат)				20-30
Ціанід натрію (вільний)	5-10			
Натр їдкий	5-10			
Соляна кислота		400-550		
Оцтова кислота		5-10		
Калій пірофосфорнокислий безводний			330-380	
Лимонна кислота			15-25	15-25
Натрій селеністоокислий			0,01-0,03	0,001-0,002
Тіокарбамід				30-45
Температура, °С	15-55	18-25	30-40	18-25
pH	-	-	8,3-8,7	4,5-5,5
Катодна густина струму, А/дм ²	0,3-2	1-1,5	0,8-3	0,3-1
Катодний вихід за струмом, %	60-70	87	75-80	86-95
Швидкість осадження, мкм/хв.	0,1-0,15	0,4-0,5	0,17-0,66	0,1-0,3
Питома кількість електрики (на 1 грам осаду міді) з урахування катодного виходу за струмом, А·год./г	0,65	0,48	1,08	0,46

З таблиці видно, що в порівнянні з нетоксичним пірофосфатним електролітом - прототипом, запропонований електроліт за рахунок відновлення міді з комплексів міді (I) є більш енергоефективним при однаковій продуктивності процесу.

25 Покриття міддю осаджували на зразки зі сталі, бронзи й латуні, попередня підготовка яких здійснювалась відповідно загально прийнятих технологічних операцій. В запропонованому електроліті покриття були одержані без попереднього міднення в інших електролітах. Особливістю електроліту є можливість роботи без застосування будь-яких додаткових технологічних прийомів (завантаження деталей без струму, ударний струм в початковий момент електролізу та ін.).

30

Запропонований електроліт дозволяє одержувати мідні покриття високої якості (світло-рожевого кольору, гладкі, щільні, рівномірні, дрібнокристалічні), які мають гарне зчеплення з основою. Покриття не відшаровуються від основи при згині під кутом 90° і після нагріву при 250 °С протягом 1 години. Електроліт має високу розсіювальну здатність, що дозволяє використовувати його для деталей складного профілю. Він простий за складом, стабільний в експлуатації. Робота з електролітом нешкідлива, тому що він не містить отрутних речовин і не виділяє токсичних парів.

Джерела інформації:

1. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / За ред. Б.І. Байрачного. - Харків: НТУ "ХПІ", 2006. - С. 133.
2. Авторське свідоцтво СРСР № 276676, кл. 48а, 5/20. Опубл. 14.07.1970 р. Бюл. № 23.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електроліт міднення, що містить лимонну кислоту та натрій селеністокислений, який **відрізняється** тим, що він додатково містить мідь (II) лимоннокислу (цитрат) і тіокарбамід, при такому співвідношенні компонентів (г/дм³):

мідь (II) лимоннокисла (цитрат)	20-30
тіокарбамід	30-45
лимонна кислота	15-25
натрій селеністокислений	0,001-0,002.

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601